

F2

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(1) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 468 689

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 23228

(54) Procédé de préparation de produits absorbant de l'eau, utile dans la fabrication du papier.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). D 21 F 11/14; A 47 L 13/16; A 61 F 13/20; C 08 L 33/08;
D 21 D 3/00.

(22) Date de dépôt 30 octobre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 1^{re} novembre 1979, n° 090.207.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 8-5-1981.

(71) Déposant : NL INDUSTRIES, INC. résidant aux EUA.

(72) Invention de : Daniel F. Herman et Uno Kruse.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de la Rochefoucauld, 75009 Paris.

Best Available Copy

La présente invention concerne un procédé de préparation de produits composites absorbants pouvant gonfler dans l'eau, procédé adaptable aux installations classiques de fabrication du papier.

5 Il est bien connu que divers polymères et systèmes formateurs de polymères différents peuvent modifier et renforcer les propriétés d'absorption d'eau de substances telles que la cellulose. De tels polymères pouvant gonfler dans l'eau, et des systèmes utilisant de tels polymères, sont décrits dans
10 les brevets US. 3.670.731, 3.954.721, 3.959.569, 3.980.663, 3.989.586, 4.041.020, 4.041.228 et 4.041.231. Les procédés dont on dispose pour utiliser l'un quelconque de ces systèmes polymères dans la préparation de produits absorbant l'eau sont déterminés en grande partie par les propriétés que possèdent
15 ces systèmes au moment où on les utilise.

Habituellement, les polymères pouvant gonfler dans l'eau et décrits dans les brevets cités ci-dessus contiennent des groupes acides que l'on convertit en la forme saline par réaction sur une base avant de leur communiquer les propriétés
20 d'absorption d'eau. Ainsi, dans les cas où l'on prépare la forme saline du polymère pendant la préparation du polymère ou immédiatement après celle-ci, ces polymères ne peuvent pas servir économiquement d'additifs aux suspensions de pâte de cellulose dans un procédé de fabrication de papier utilisant
25 des installations classiques, par exemple une table plate (Fourdrinier) ou une machine à forme ronde ou "Rotoformer". Cela est dû au fait que l'utilisation d'un polymère sous sa forme saline très apte au gonflement assure qu'il absorbe vraisemblablement plusieurs fois son poids d'eau. Par conséquent, une fraction notable de l'eau totale de la composition
30 de fabrication de papier se fixe dans le polymère incorporé à celle-ci et la feuille humide qui sort de la toile ou de la section de presse peut contenir jusqu'à 100 kg d'eau par kg de polymère. Le séchage d'une telle feuille serait d'un coût
35 prohibitif. En comparaison, la fabrication classique du papier comporte l'évaporation d'environ 2 à 4 kg d'eau seulement par kg de papier. Pour qu'un procédé soit économique, il faut que

la quantité d'eau à évaporer soit aussi proche que possible de cette gamme et elle ne doit pas dépasser environ 10 fois le poids du papier.

Le problème de la limitation de l'humidité dans un processus de fabrication de papier est reconnu implicitement dans le brevet US 3.989.586 et on le résout en différant la conversion du copolymère virtuellement capable de gonfler dans l'eau qui est décrit dans ledit brevet, c'est-à-dire d'un copolymère d'anhydride maléique et de monomère vinylique, réticulé et insoluble dans l'eau, jusqu'à ce que la feuille de papier contenant ce copolymère ait été séchée. Même alors, on conduit la neutralisation avec un agent alcalin pratiquement anhydre, tel que le gaz ammoniac ou une solution alcoolique contenant une base. Bien que l'utilisation d'un agent alcalin anhydre empêche une absorption excessive d'eau avant le séchage de la feuille de papier, cette solution comporte elle-même des inconvénients. Par exemple, le gaz ammoniac est très toxique et il faut prendre des mesures spéciales pour le confiner. Etant donné que, dans la pratique, les machines classiques de fabrication du papier ne sont pas étanches, l'utilisation du gaz ammoniac est impossible à envisager industriellement. En outre, l'utilisation d'un alcool comme solvant de la base est très coûteuse par rapport aux solutions aqueuses basiques.

Il serait donc nettement avantageux de pouvoir mettre au point un procédé de fabrication de produits absorbant l'eau qui permette d'empêcher une absorption excessive d'humidité pendant la neutralisation du polymère apte au gonflement dans l'eau au moyen d'une solution alcaline aqueuse. Cela permettrait d'utiliser une installation classique de fabrication de papier et cela améliorerait la rentabilité du procédé.

Toutefois, outre les inconvénients décrits plus haut, la mise au point d'un tel procédé est encore compliquée par cette condition que si le polymère virtuellement apte au gonflement dans l'eau est avantageusement appliqué sous forme solide aux fibres cellulósiques, il doit y adhérer fortement pendant le processus de fabrication de papier et rester à l'état

solide même après neutralisation. Lorsqu'on réalise la neutralisation par une solution alcaline aqueuse, beaucoup de polymères virtuellement aptes au gonflement dans l'eau, bien qu'insolubles sous leur forme acide, se dissolvent complètement en se convertissant en leur forme saline par suite de l'absorption d'eau.

Par exemple, dans un article de Verbrugge intitulé "Mechanism of alkali Thickening of Acid-Containing Emulsion Polymers", paru dans Journal of Applied Polymer Science, volume 14, pages 897 à 928, 1970, il est dit que les latex contenant de l'acide subissent tous pendant la neutralisation un processus de gonflement commun conduisant à la solubilisation complète des polymères particulièrement hydrophiles. Verbrugge décrit des réactions spécifiques de neutralisation dans une série de polymères ayant une température de transition vitreuse/et une hydrophilie variables, de composition générale méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide méthacrylique (MMA/EA/MAA) à raison de 20 moles pour cent de MAA avec des rapports MMA/EA qui varient entre 50:0 et 0:80. On a fait des observations aussi bien sur les variations de viscosité que sur les modifications visuelles au microscope optique. Il est aussi question de recherche dans la gamme supérieure d'hydrophilie du polymère, par exemple avec des rapports EA/MAA atteignant 80:20 et 70:30 et 0 % de MMA. Le microscope optique montre un gonflement graduel des particules à mesure que les groupes carboxyle sont progressivement neutralisés. A 80 % de neutralisation, il est indiqué que les particules sont gonflées à un tel point que le passage de la phase solide à la phase liquide peut à peine être distingué. A 90 % et 100 % de neutralisation, les particules ont disparu et on a une solution vraie. Des particules de latex de polymère qui sont moins hydrophiles, par exemple celles que l'on observe avec des taux élevés de MMA et un moindre taux d'EA et MAA, par exemple avec un rapport MMA/EA/MAA de 60/20/20, donnent des gels visqueux lorsqu'on les neutralise et se voient au microscope optique sous forme de particules de gel gonflées à peine décelables, sans limite nette entre la particule gonflée et la solution. L'examen au microscope électronique de la particule

de latex neutralisée à 100 % et séchée montre de nombreux tentacules partant du noyau central, ce qui entraîne une association ou une adhérence entre les particules et, par suite, une viscosité élevée.

5 Lorsqu'on dépose des particules solides de polymères virtuellement hydrosolubles sur des fibres cellulosiques pendant un processus de fabrication de papier et qu'ensuite elles se dissolvent lors de la neutralisation, le papier tend à coller aux rouleaux, ce qui augmente les risques de rupture de la
10 feuille. En outre, les polymères solubles forment initialement au sein du papier des régions gélifiées très visqueuses, qui ont pour effet de boucher les pores du papier et d'inhiber ensuite l'absorption d'eau. Lorsque le contact avec l'eau se prolonge, le polymère soluble est extrait de la feuille de
15 papier, formant des impuretés dans les régions environnantes.

Aussi, on a poursuivi les recherches en vue d'un procédé économique de fabrication de produits de papier absorbant l'eau dans lequel on puisse utiliser des installations classiques de fabrication de papier, ces produits devant leurs
20 propriétés absorbantes à la présence de polymères pouvant gonfler dans l'eau. L'invention est le résultat de ces recherches.

Sous un premier aspect, l'invention concerne un procédé de préparation d'un produit absorbant l'eau. Selon ce procédé, on forme une suspension aqueuse comprenant une bouillie
25 d'un constituant polymère et d'un constituant fibreux dans de l'eau. Le constituant polymère de la suspension est le produit donné par la réaction d'environ 15 à 50 % en poids d'un acide carboxylique à insaturation oléfinique, environ 49,07 à 82 % en poids d'un acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle contient 1
30 à 6 atomes de carbone, et environ 0,03 à 3,0 % en poids d'un agent de réticulation. Le produit de réaction porte des groupes carboxyle qui, lorsqu'ils se convertissent en la forme saline, communiquent au constituant polymère la propriété d'absorber l'eau lorsqu'il est en contact avec celle-ci. Le constituant
35 fibreux de la suspension comprend au moins 50 % en poids de matière cellulosique. Le rapport de poids du constituant polymère au constituant fibreux dans la suspension est réglé

entre 90:10 et 5:95 environ. On forme alors un produit composite à partir de la suspension. On sèche partiellement le produit composite pour ramener sa teneur en humidité entre 3 et 25 % environ en poids. On met alors en contact le produit composite partiellement séché avec une solution aqueuse d'une base, en quantité suffisante pour que le taux de salification du constituant polymère du produit composite soit d'environ 100 à 120 %, de manière à neutraliser les groupes carboxyle qu'il porte et de façon suffisante pour éviter que le rapport en poids entre le produit composite neutralisé sec et l'eau absorbée par celui-ci pendant la neutralisation dépasse 1:10. On sèche alors le produit composite neutralisé pour ramener sa teneur en humidité à environ 25 % en poids au maximum.

Sous un autre aspect, l'invention propose un procédé de préparation d'une feuille composite ayant des propriétés d'absorption d'eau. Selon ce procédé, on dépose sur un support perméable aux liquides une suspension comprenant une bouillie d'un constituant polymère et d'un constituant fibreux dans de l'eau, de manière à former une feuille déposée à l'état humide. Le constituant polymère et le constituant fibreux de la suspension sont les mêmes que ceux décrits plus haut. On fait passer la feuille déposée à l'état humide à travers une zone de séchage dans laquelle on ramène la teneur en humidité entre 3 et 25 % environ en poids. On fait alors passer la feuille à travers une zone de neutralisation, où on la met en contact avec une solution alcaline aqueuse contenant une base en quantité suffisante pour réaliser un taux de salification du constituant polymère d'environ 100 à 120 % de manière à neutraliser les groupes carboxyle qu'il porte, ce qui fait que le constituant polymère gonfle par absorption d'eau. On détecte à l'aide d'un capteur l'épaisseur de la feuille déposée à l'état humide et neutralisée, à mesure qu'elle sort de la neutralisation et on règle la vitesse de déplacement de la feuille à travers la zone de neutralisation, en réponse à l'épaisseur détectée de la feuille, de façon suffisante pour éviter que le rapport de poids entre la feuille neutralisée sèche et l'eau absorbée dans celle-ci immédiatement après

sa sortie de la zone de neutralisation dépasse 1:10. On fait alors passer la feuille neutralisée à travers une zone de séchage, dans laquelle on règle sa teneur en humidité de façon qu'elle ne dépasse pas environ 25 % en poids.

5 Selon le procédé de l'invention, on convertit en un produit composite une suspension aqueuse ou "fourniture" (c'est-à-dire le mélange de pâte) comprenant une bouillie d'un constituant polymère et d'un constituant fibreux dans
10 de l'eau, par exemple en la faisant arriver sur un tamis ou autre dispositif de formation de bande utilisé dans une opération classique de fabrication du papier.

 Le constituant polymère de la suspension comprend le polymère virtuellement apte au gonflement dans l'eau décrit dans la demande de brevet français 80.15208 du 8 juillet 1980
15 au nom de la même demanderesse.

 Plus précisément, le polymère virtuellement apte au gonflement dans l'eau est le produit de réaction d'un mélange comprenant (a) un acide carboxylique à insaturation oléfinique, (b) un acrylate d'alkyle, et (c) un agent de réticulation.

20 Ainsi, dans la fabrication des polymères virtuellement aptes au gonflement dans l'eau que l'on utilise dans le procédé de l'invention, on polymérise un mélange de monomères contenant un acide carboxylique à insaturation oléfinique et un acrylate d'alkyle en présence de petites quantités d'un
25 agent de réticulation vinylique. La réticulation s'effectue par une polymérisation d'addition par radicaux libres qui introduit directement les groupes vinyle de l'agent de réticulation dans le squelette carboné du polymère. Lorsqu'on exige une
résistance à la dégradation à long terme, on peut utiliser des
30 agents de réticulation stables vis-à-vis de l'hydrolyse, tels que le divinylbenzène ou le cyanurate de triallyle.

 Les acides carboxyliques à insaturation oléfinique qui sont utiles à la préparation des polymères virtuellement aptes au gonflement dans l'eau utilisés dans le procédé selon
35 l'invention sont les corps qui contiennent une double liaison oléfinique carbone-carbone activée et au moins un groupe carboxyle, donc des acides contenant une double liaison.

oléfinique. Des exemples représentatifs d'acides carboxyliques appropriés sont les acides acrylique, méthacrylique, éthacrylique, crotonique, muconique, aconitique et des composés similaires, ainsi que leurs mélanges. Les acides carboxyliques préférentiels sont les acides acrylique et méthacrylique.

Les acrylates d'alkyle utiles à la préparation du polymère virtuellement apte au gonflement dans l'eau sont ceux dont les groupes alkyle contiennent 1 à 6, de préférence 1 à 4, atomes de carbone. Des exemples représentatifs sont les acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de n-butyle et d'isobutyle.

Les acrylates préférentiels sont ceux de méthyle, d'éthyle et de n-butyle, l'acrylate de méthyle étant spécialement préférentiel. Les acrylates à chaîne plus longue ont tendance à devenir hydrophobes, de sorte que le sel final de polymère présente un moindre gonflement et une moindre absorption d'eau et de solutions salines.

D'autres monomères qui ne rentrent pas dans la définition donnée plus haut peuvent être utilisés en petites quantités, soit au maximum à raison d'environ 8 % en poids, à condition qu'ils n'aient pas d'effet nuisible sur les caractéristiques fondamentales et nouvelles du procédé selon l'invention. Par exemple, on peut utiliser l'acrylamide, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate d'hydroxyéthyle en remplacement partiel de l'acrylate de méthyle ou de l'acrylate d'éthyle, ainsi que l'acide itaconique, l'acide maléique ou l'anhydride maléique, en remplacement partiel de l'acide méthacrylique ou de l'acide acrylique.

La technique de réticulation par polymérisation d'addition par radicaux libres appliquée dans la préparation des polymères virtuellement aptes au gonflement dans l'eau est bien connue. Des agents de réticulation appropriés sont des monomères vinyliques polymérisables polyinsaturés contenant deux ou plusieurs groupes éthyléniques polymérisables par radicaux libres. On peut pratiquement utiliser n'importe quel

monomère contenant plus d'un groupe éthylénique polymérisable à condition qu'il puisse participer à des réactions de polymérisation vinylique d'addition avec les acides et acrylates susdits. Des exemples d'agents de réticulation comprennent :

- 5 (1) des diacrylates et diméthacrylates de glycols comme le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de propylène glycol, le diméthacrylate de butylène glycol et le diméthacrylate d'hexylène glycol ;
- (2) des diacrylates et diméthacrylates d'étherglycols ou de
10 polyétherglycols, par exemple le diacrylate ou le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diacrylate ou le diméthacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate ou le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol ;
- (3) des esters allyliques d'acides carboxyliques insaturés
15 polymérisables, comme l'acrylate d'allyle, l'acrylate de méthallyle, le méthacrylate d'allyle, l'éthacrylate d'allyle, l'acrylate d'éthallyle, le méthacrylate de méthallyle ;
- (4) des composés divinylaromatiques ou trivinylaromatiques comme le divinylbenzène et le trivinylbenzène,
- 20 (5) des esters diallyliques ou triallyliques de diacides et triacides comme le phtalate de diallyle, le cyanurate de triallyle, le maléate de diallyle, le succinate de diallyle, le phosphate de triallyle, l'oxalate de diallyle, le malonate de diallyle, le citrate de diallyle, le fumarate de diallyle,
25 l'éther de diallyle, et
- (6) des acrylates ou méthacrylates de polyols comme les diacrylates, triacrylates ou méthacrylates du triméthyloléthane, du triméthylolpropane ou du pentaérythritol.

Afin d'obtenir les propriétés souhaitées du polymère,
30 il est important que les monomères soient polymérisés ensemble dans certaines proportions déterminées, bien que les proportions exactes soient variables selon les caractéristiques désirées du polymère.

Les acides carboxyliques oléfiniques du polymère sont
35 utilisés à raison d'environ 20 à 40 % du poids total des monomères utilisés.

Si la quantité d'acide carboxylique utilisée dépasse

environ 50 % en poids, le polymère obtenu, une fois converti en la forme saline, devient excessivement hydrophile tandis que l'absorption d'eau en quantité excessive conduit (1) à un polymère soluble (2) à une solution ou suspension visqueuse et (3) à une perte de l'intégrité structurale du polymère. Si la quantité d'acide carboxylique est inférieure à environ 15 %, le sel de polymère obtenu est insuffisamment hydrophile et présente une absorption d'eau médiocre.

Les acrylates d'alkyle sont utilisés à raison d'environ 49,07 à 78 % environ du poids total des monomères utilisés.

Si la quantité d'acrylate utilisée dépasse environ 82 % en poids, le polymère obtenu, une fois converti en la forme saline, est insuffisamment hydrophile et présente une absorption d'eau médiocre. Si la quantité d'acrylate est inférieure à environ 49,07 %, le polymère obtenu devient excessivement hydrophile, tandis que des quantités excessives d'eau conduisent (1) à un polymère soluble (2) à une solution ou suspension visqueuse et (3) à une perte de l'intégrité structurale du polymère.

Avantageusement, la quantité d'agent de réticulation est limitée entre 0,03 et 3,0 % environ en poids, de préférence entre 0,08 et 2,0 % environ. On a trouvé que cette petite quantité d'agent de réticulation est suffisante pour rendre le polymère insoluble dans l'eau lorsqu'il est converti en la forme saline, tout en conservant un degré élevé d'absorption d'eau.

Si l'on utilise moins de 0,03 %, on obtient un polymère qui, une fois neutralisé, joue principalement le rôle d'épaississant, dépourvu de particules distinctes. A mesure que l'on augmente la quantité d'agent de réticulation au-dessus de 0,03 %, le polymère obtenu devient de plus en plus discontinu et rigide, de sorte que l'expansion des particules de sel qui en sont dérivés est plus difficile. Le pouvoir d'absorption d'eau s'abaisse à un niveau inacceptable commercialement lorsqu'on utilise des quantités d'agent de réticulation supérieures à 3,0 %.

On prépare le polymère préférentiel à partir d'un

mélange contenant comme ingrédients essentiels environ 20 à 40 % en poids d'un acide carboxylique oléfinique pouvant être l'acide méthacrylique, l'acide acrylique ou un mélange de ceux-ci, environ 59,02 à 78 % en poids d'un acrylate d'alkyle qui peut être l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de n-butyle ou un mélange de ceux-ci, et environ 0,08 à 2,0 % en poids d'un agent de réticulation, de préférence le diméthacrylate d'éthylène glycol.

Les constituants monomères du polymère doivent réagir aussi complètement que possible pendant la polymérisation. On peut préparer le polymère par des techniques classiques de polymérisation, par exemple par polymérisation en solution, en suspension ou en émulsion, sous forme discontinue, continue ou semi-continue.

La polymérisation en suspension est préférable, car elle aboutit à un produit polymère sous la forme d'un précipité granulaire à grande surface spécifique ayant une grosseur moyenne de particules de 50 à 400 μm (par exemple de 50 à 100 μm) et qui apparaît composé d'amas de petites particules de 1 à 50 μm . Une forte proportion de ces petites particules apparaît sous la forme de "pets de nonne" à grande surface spécifique, de forme sphérique aplatie, présentant à leur surface des protubérances de 2 à 5 μm .

On conduit la réaction de polymérisation en présence d'un catalyseur. Les catalyseurs qui forment les radicaux libres nécessaires à la réaction sont classiques et ce sont habituellement des peroxydes organiques, des persulfates minéraux et des composés azoïques générateurs de radicaux libres. La quantité de catalyseur utilisée est normalement d'environ 0,01 à 2,0 parties en poids pour 100 parties en poids de monomères totaux à faire réagir. Des exemples représentatifs de peroxydes organiques sont les peroxydes de benzoyle, d'acétyle, de bis-(p -bromobenzoyle), de dibutyle tertiaire, l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, le peroxyde de dicumyle, l'hydroperoxyde de cumyle, le peroxyde de bis-(p-méthoxybenzoyle), le 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile, etc... Des exemples de persulfates minéraux sont les persulfates d'ammonium, de sodium et de potassium. On peut les utiliser seuls ou conjoin-

tement avec le bisulfite de sodium ou de potassium. On conduit de préférence la polymérisation avec un catalyseur à radicaux libres, mais on peut aussi effectuer la polymérisation sous l'action de radiations, par exemple de rayons X à grande énergie ou de rayons gamma.

On peut aussi utiliser, pendant les réactions de polymérisation, des agents tensio-actifs et/ou des colloïdes appropriés classiquement utilisés.

Les temps et températures de polymérisation peuvent varier considérablement selon le système de monomères et le catalyseur utilisés. La réaction de polymérisation est généralement terminée en au moins 30 minutes à plusieurs heures à des températures d'environ 0 à 100°C, de préférence en 1 à 4 heures entre 65 et 90°C en vue d'une efficacité maximale.

De préférence, on effectue la polymérisation en suspension en introduisant dans un réacteur de l'eau désionisée et un agent de suspension, et en désaérant au moyen d'un gaz inerte. On peut facultativement chauffer le réacteur pour dissoudre l'agent de suspension. On ajoute, séparément ou en mélange, des quantités préalablement déterminées d'acide carboxylique à insaturation oléfinique et d'acrylate d'alkyle. L'addition peut s'effectuer à la température ambiante ou à la température de réaction. L'agent de réticulation et le catalyseur peuvent être ajoutés en même temps que le mélange de monomères ou séparément.

On agite alors le contenu du réacteur par des moyens classiques et on chauffe pour commencer la polymérisation à une température voisine du plus bas point d'ébullition des monomères. Lorsqu'on polymérise de l'acrylate de méthyle, cette température est d'environ 70°C. On laisse alors la réaction se poursuivre pour terminer la polymérisation, puis on refroidit le contenu du réacteur. On peut aussi récupérer le produit polymère contenu dans la bouillie par des moyens de filtration classiques. On peut traiter par la vapeur d'eau à environ 100°C la bouillie finale de produit pour éliminer toutes traces de monomères inaltérés. En variante, on ajoute un catalyseur rédox très réactif pour obtenir pratiquement un rendement

de 100 %. On peut alors filtrer la bouillie pour récupérer le polymère sous sa forme acide non gonflante. En variante, on peut redisperser dans l'eau le gâteau de polymère filtré, le sécher et le pulvériser.

5 En pratique, la teneur en solides du produit de réaction final est d'environ 15 à 50 %. On peut utiliser de moindres teneurs en solides, mais elles ne sont généralement pas souhaitables du point de vue économique.

10 Le produit polymère utilisé dans le procédé de l'invention a un poids moléculaire "moyen en poids" indéterminé à cause de sa réticulation et de son insolubilité dans les solvants communément utilisés dans la détermination des poids moléculaires. Le polymère neutralisé est capable d'absorber l'eau qui l'entoure à raison de plusieurs fois son propre
15 poids. De ce fait, chacune des particules de l'absorbant gonfle ou augmente plusieurs fois de diamètre sans que l'intégrité des particules soit détruite. On a noté que l'eau distillée est absorbée à raison de plus de 100 fois le poids du polymère. Dans les solutions de chlorure de sodium à 1 %, il se produit
20 des accroissements de poids dont le coefficient atteint 30, tandis que dans des solutions de chlorure de sodium à 15 à 25 %, le coefficient observé atteint 10. Ce degré d'absorption est significatif, spécialement compte tenu du fait que la particule de polymère immobilise pratiquement l'eau et que la
25 matière en particules qui en résulte garde son intégrité structurale.

 On filtre le polymère virtuellement apte au gonflement dans l'eau, obtenu sous la forme acide, en le séparant de son milieu de réaction aqueux, pour obtenir un gâteau contenant
30 environ 40 à 50 % d'eau.

 On disperse alors le gâteau acide dans de l'eau, au moyen d'un agitateur approprié pour obtenir une bouillie des particules d'agglomération en suspension et on mélange la bouillie à une bouillie aqueuse du constituant fibreux, ou
35 bien on broie le gâteau de polymère en fines particules et on le mélange sous cette forme au constituant fibreux délayé.

 En variante, on peut utiliser directement comme

constituant polymère la bouillie initiale polymérisée en suspension, à condition d'en chasser complètement le monomère qui n'a pas réagi.

5 Le constituant fibreux de la composition de fabrication (ou fourniture) est en pratique obtenu à partir d'une matière cellulosique qui peut être tirée de toute espèce de bois à pâte de conifère, dur et tendre, comme l'épicéa, le pruche, le sapin, le pin etc..., de bois à pâte de feuillu comme le peuplier, le bouleau, le peuplier du Canada, l'aulne, etc...
10 ainsi que de plantes fibreuses non ligneuses convenant à la fabrication du papier comme les pailles de céréales, la bagasse, les herbes, etc..., et aussi des sources cellulosiques usuelles comme les pâtes au sulfate et au sulfite.

15 En pratique, on convertit en pâte ces diverses matières premières fibreuses par les procédés classiques de fabrication de pâte au cours desquels on lessive la matière avec une lessive de cuisson aqueuse contenant l'agent de mise en pâte choisi. Les pâtes à haute teneur en α -cellulose comme celles que l'on obtient par des techniques industrielles normales
20 sont particulièrement utiles dans le procédé considéré.

Outre les fibres de pâte cellulosique, le constituant fibreux de la composition de fabrication peut contenir de petites quantités, par exemple moins de 50 %, d'autres fibres de petites longueurs (par exemple d'environ 3,2 à 19 mm de
25 longueur), telles que des linters de coton et des fibres synthétiques hachées comme la rayonne, le polytéréphtalate d'éthylène, le "Nylon" et les copolymères contenant au moins 85 % d'acrylonitrile, etc...

30 L'addition du constituant polymère au constituant fibreux délayé peut s'effectuer à tout stade approprié du circuit de fabrication du papier, par exemple à l'endroit d'un cuvier à pâte, d'une pompe de mélange ou dans des conduits menant à la caisse d'arrivée de pâte, à condition qu'il s'effectue un mélange suffisant avant que la composition de
35 fabrication soit amenée au tamis ou dispositif de formation de feuille.

Les rapports en poids sec entre le polymère et le

constituant fibreux de la composition de fabrication sont dans la pratique réglés entre 90:10 et 5:95 environ, de préférence entre 65:35 et 15:85 environ, et plus avantageusement encore entre 50:50 et 20:80 environ.

5 Etant donné que le constituant polymère est plus coûteux que le constituant fibreux, il est généralement souhaitable d'utiliser la plus petite quantité de constituant polymère qui permette de communiquer les propriétés désirées d'absorption d'eau pour l'usage final particulier auquel doit
10 servir le produit obtenu.

 Outre le constituant polymère et le constituant fibreux, la composition de fabrication peut aussi contenir de l'alun, une colle de résine et divers adjuvants de formation, tels que des amidons modifiés, utilisés couramment dans les
15 opérations de fabrication de papier.

 La teneur en solides de la composition de fabrication contenant le constituant fibreux et le constituant polymère peut varier dans une large gamme, à condition qu'il y ait suffisamment de solides pour permettre la formation d'un produit
20 composite approprié. Pratiquement, la teneur en solides de la composition de fabrication peut varier de 2 à 5 % environ du poids de la composition.

 Selon des techniques bien connues de fabrication du papier, on dilue la composition de fabrication à une teneur en
25 solides d'environ 0,02 à 0,4 % et on la dépose sur un support perméable aux liquides pour former un produit composite tel qu'une feuille déposée à l'état humide. Les matières solides restent sur le support, tandis qu'on laisse s'égoutter l'excès d'eau. La composition de fabrication diluée peut être déposée
30 depuis une caisse d'arrivée comportant un moyen permettant de décharger la bouillie à un débit prédéterminé. Le support perméable aux liquides peut être un réseau ou toile de métal ou de matière plastique, par exemple une toile d'acier inoxydable ou un réseau de "Nylon", et il est de préférence
35 mobile relativement à l'orifice de décharge de la caisse d'arrivée. Par exemple, le support perméable aux liquides peut être sous la forme d'une bande sans fin en mouvement,

formée d'un réseau ou toile de matière plastique ou de métal. Une machine à table plate (machine de Fourdrinier) est un exemple typique d'un dispositif de ce genre. Le support perméable en mouvement est communément appelé toile dans la fabrication du papier. De façon similaire, on peut faire arriver la composition de fabrication dans des moules à tamis ou dispositifs similaires pour fabriquer des produits de pâte moulés.

On traite alors le produit composite obtenu et on le sèche partiellement de façon classique pour ramener sa teneur en humidité entre 3 et 25 % environ, de préférence entre 6 et 20 % environ, et plus avantageusement entre 10 et 15 % environ de son poids.

On dispose de plusieurs procédés pour diminuer la teneur en eau du produit composite.

Par exemple, on peut faire passer le support perméable aux liquides, portant la composition de fabrication déposée, par une série de rouleaux presseurs (par exemple ceux de la machine à papier) assurant plusieurs actions de pincement qui en expriment progressivement l'eau et règlent son épaisseur de manière à donner une couche agglomérée cohérente, par exemple une feuille déposée à l'état humide, ayant la teneur en eau et la résistance désirées. Pour régler la teneur en eau et l'épaisseur de la couche déposée, on peut faire varier la pression appliquée par les rouleaux presseurs et régler l'espacement entre les rouleaux. Les rouleaux presseurs peuvent être disposés au-dessus de la couche déposée de manière à enserrer la couche entre eux une fois qu'elle a été soulevée du support perméable ou toile. Dans un autre procédé permettant de régler la teneur en eau de la composition de fabrication ou bouillie, on peut utiliser une machine à papier à forme ronde partiellement plongée dans la composition de fabrication et que l'on fait tourner de manière à déposer à sa circonférence une couche de composition de fabrication. A un endroit du cylindre, des caisses aspirantes placées sous le support perméable ou toile éliminent l'excès d'eau. Le papier est alors soulevé du support ou toile et entre dans la section de presse. Lorsque la couche

agglomérée est de faible consistance, on peut la transférer sur un support en feutre, qui l'entraîne à travers la section de presse, puis au séchoir.

5 Dans une autre variante, on peut faire passer le produit composite à travers une chambre de séchage qui peut avoir toute structure appropriée. Dans la pratique, une telle chambre est conçue pour faire circuler de l'air chaud de manière à entraîner la vapeur d'eau qui se dégage de la feuille. On peut aussi utiliser usuellement des séchoirs à boîte chauffés à la vapeur d'eau. On peut aussi appliquer des combinaisons des moyens ci-dessus.

Le produit composite ne doit pas être séché complètement car cela entrave l'étape de neutralisation en inhibant l'absorption rapide de la solution alcaline aqueuse.

15 Le procédé particulier de séchage que l'on utilise est choisi de manière à communiquer au produit composite la résistance voulue, à l'état humide, pour qu'il ait une intégrité structurale suffisante pour ne pas se couper, se déchirer ni se désagréger pendant l'étape de neutralisation.

20 La résistance du produit composite à l'état humide dépend de son épaisseur, de sa masse volumique et de sa teneur en eau et, en pratique, on peut obtenir l'épaisseur et la masse volumique désirées en choisissant convenablement le procédé de réglage de la teneur en eau. Ainsi, si l'on applique une pression à la couche agglomérée déposée, la masse volumique est accrue et l'épaisseur et la teneur en eau sont diminuées. Ou encore, si l'on diminue la teneur en eau par chauffage, l'épaisseur est pratiquement inchangée et la masse volumique est diminuée. Quelques expériences simples permettent de déterminer quelles sont les conditions nécessaires pour obtenir un produit composite ayant l'épaisseur, la masse volumique, la teneur en eau et la résistance à l'état humide désirées, de façon que l'on puisse le tirer à travers la solution alcaline aqueuse sans qu'il se déchire.

35 La masse volumique du produit ou du composite dépend principalement de celle qui est nécessaire dans le produit façonné final, mais on la règle aussi de manière à permettre

une absorption facile de la solution basique aqueuse utilisée dans l'étape de neutralisation.

Généralement, de faibles masses volumiques d'environ 0,5 à 0,75 g/cm³ sont souhaitables.

5 On met alors en contact le produit composite partiellement séché avec des quantités réglées d'une solution aqueuse d'une base pour convertir le constituant polymère en la forme saline correspondante.

10 On peut utiliser, pour effectuer la neutralisation, toute base organique ou minérale appropriée, soluble dans l'eau. Des bases représentatives sont les hydroxydes de sodium, de potassium, de lithium ou d'ammonium, l'ammoniac et le carbonate de sodium. On peut aussi réaliser la neutralisation avec des amines organiques comme l'éthanolamine, la 15 diéthanolamine, la triéthanolamine, la méthyl-diéthanolamine, la butyl-diéthanolamine, la diéthylamine, la diméthylamine, la triméthylamine, la triéthylamine, la tributylamine, etc..., et leurs mélanges. La base spécialement préférée est l'hydroxyde de sodium. En résumé, on peut utiliser toute matière 20 basique qui n'a pas d'effet nuisible sur la composition polymère.

Afin d'effectuer la neutralisation complète, il faut observer la stoechiométrie entre les équivalents de base dissoute dans la solution alcaline aqueuse de neutrali- 25 sation et les équivalents d'acide carboxylique du constituant polymère du produit. Ainsi, il faut utiliser au moins un équivalent de base tel que l'hydroxyde de sodium par équivalent de fragment monomère à groupe carboxyle. Toutefois, on peut utiliser un excès de base atteignant 20 % d'équivalent 30 pour permettre que tous les groupes carboxyle soient atteints par la solution neutralisante. En fait, un léger excès est souhaitable pour provoquer la réaction et assurer le maximum de gonflement potentiel. L'excès d'alcalinité n'est pas nuisible, car il réagit au séchage en saponifiant partiellement les segments acrylate, particulièrement acrylate de 35 méthyle, en donnant en outre des unités monomères acrylate de sodium dans le squelette de la chaîne polymère.

Pour des raisons de commodité, la quantité de base mise en contact avec le produit composite partiellement séché peut s'exprimer fonctionnellement par la quantité nécessaire pour réaliser un degré particulier de salification du constituant polymère.

Le degré de salification du constituant polymère est ici, par définition, le nombre d'équivalents de base suffisant pour réagir sur le nombre total d'équivalents d'acide du constituant polymère du produit composite, exprimé en pourcentage sur le nombre total d'équivalents acides qu'il contient. Ainsi, un degré de salification de 110 % indique que le constituant polymère a réagi sur un excès stoechiométrique de base de 10 % relativement à la quantité nécessaire pour convertir en sel correspondant 100 % des groupes acides qu'il porte.

En conséquence, on fait réagir le constituant polymère du produit composite sur une quantité suffisante de base pour réaliser un degré de salification d'environ 100 à 120 %, et de préférence d'environ 110 à 120 %.

Il est essentiel pour l'invention, non seulement que le degré approprié de salification soit réalisé pendant l'étape de neutralisation, mais qu'en outre on obtienne la neutralisation tout en réglant la quantité d'eau absorbée par le produit composite aux dépens de la solution alcaline aqueuse pendant la neutralisation.

Il est essentiel qu'immédiatement à l'achèvement de l'étape de neutralisation, le rapport de poids entre le produit composite neutralisé sec et l'eau absorbée par celui-ci ne dépasse pas 1:10 environ. Des rapports supérieurs à environ 1:10 entraîneraient un affaiblissement excessif de la feuille et une dépense excessive d'énergie pendant le séchage pour éliminer la quantité inutilement grande d'eau absorbée.

Dans la pratique, on règle la quantité d'eau absorbée par le produit composite de façon que le rapport de poids entre produit composite sec et eau absorbée soit compris entre 1:0,5 et 1:5,0 environ, et de préférence entre 1:1 et 1:3,5 environ.

Des feuilles de papier classiques, avant séchage, ne pourraient pas supporter de telles quantités d'eau sans s'affai-

blir et se déchirer sur la machine. Toutefois, dans la mise en oeuvre de l'invention, le polymère acide est rapidement neutralisé par la base, et le sel de polymère obtenu absorbe rapidement toute l'eau. Etant donné que la quantité d'eau absorbée est réglée de manière à être très inférieure à la capacité d'absorption du sel de polymère à l'équilibre, la feuille reste pratiquement d'apparence sèche et ne subit aucune perte notable de résistance à l'état humide. Elle peut donc passer par un deuxième séchoir sans subir de déchirures.

Lorsque le rapport entre produit sec et eau absorbée est inférieur à 1:0,5, on risque que toute l'eau libre soit rapidement absorbée pendant la neutralisation par une partie seulement du polymère acide, de sorte qu'il ne reste que peu ou pas du tout de solution alcaline pour convertir les particules de polymère acide non neutralisées en la forme saline.

Ainsi, on prépare la solution alcaline aqueuse servant à la neutralisation de façon qu'elle contienne la quantité voulue de base pour donner le degré approprié de salification lorsqu'on applique la solution aqueuse à une vitesse suffisante pour maintenir un réglage approprié de l'humidité. Outre une base appropriée, la solution alcaline aqueuse peut aussi contenir des mouillants, c'est-à-dire des agents tensio-actifs, en des quantités suffisantes pour assurer dans le produit composite un dépôt atteignant environ 5 % du poids du polymère qu'il contient. Les agents tensio-actifs appropriés comprennent des agents non ioniques, tels que les dérivés polyalkylène du propylèneglycol vendus sous la dénomination commerciale "Pluronic" et les sels alcalins de sulfosuccinates comme le sodiumsulfo-succinate de dioctyle vendu sous la dénomination commerciale "Aérosol-OT".

La quantité de base incluse dans la solution aqueuse dépend en partie de la vitesse à laquelle on applique la solution et cette vitesse dépend à son tour du procédé adopté pour l'application de la solution aqueuse au produit composite.

On peut appliquer au produit composite la solution alcaline aqueuse par divers procédés courants dans l'industrie

du couchage du papier. Ces techniques comprennent, par exemple, l'utilisation d'une configuration à trois rouleaux appelée coucheuse à rouleaux marchant en sens inverse, l'utilisation du.. couchage par pulvérisation et la coucheuse à lame ou la coucheuse
5 au plongé.

En pratique, on transporte le produit composite à travers un bain ou une pulvérisation de la solution alcaline aqueuse. A une vitesse donnée de passage à travers le bain ou la pulvé-
10 risation, si la quantité de base dans la solution aqueuse est trop petite, on obtient un degré insuffisant de salification. Si la quantité de base dans la solution aqueuse est trop grande, la vitesse de conversion du polymère de la forme acide en la forme saline est si grande qu'il faut diminuer le temps de
15 séjour dans le bain au point qu'il devient extrêmement difficile de régler avec précision l'équilibre entre le degré de salification et la teneur en eau. Si l'équilibre voulu n'est pas réalisé et si le temps de séjour dans le bain aqueux ou la pulvérisation est trop long, des quantités d'eau excessives sont absorbées par le constituant polymère pendant la neutralisation.

20 Pour éviter cela, on surveille le produit composite, par exemple une feuille déposée à l'état humide, pour assurer l'équilibre voulu entre le degré de salification et l'absorption d'humidité. On peut régler le degré de salification en vérifiant le pH du produit composite lorsqu'il s'est écoulé un temps
25 suffisant pour que la base réagisse complètement sur le constituant polymère. Dans la pratique, cela se fait lorsque le produit composite neutralisé a été séché selon l'étape de séchage décrite ci-après. On peut déterminer le pH du produit composite en appliquant un indicateur approprié à une partie de la
30 feuille à sa sortie du séchoir. En variante, on peut vérifier le pH en saturant le produit composite dans un excès d'eau et en vérifiant le pH de l'eau avec un pH-mètre. On peut déterminer la teneur en humidité du produit composite en pesant un échantillon de celui-ci après sa sortie de la zone de neutralisation,
35 à l'état humide et à l'état sec. On règle alors la vitesse de passage à travers le bain ou pulvérisation de neutralisation d'après les informations de pH et de teneur en humidité, pour

obtenir l'équilibre approprié entre le degré de salification et l'absorption d'humidité.

5 Dans un mode d'exécution préférentiel, on surveille le degré de salification et l'absorption de l'humidité en une même étape, en mesurant l'épaisseur du produit composite à sa sortie de la zone de neutralisation. On a trouvé que le produit composite gonfle en proportion de la quantité d'eau absorbée pendant la neutralisation et que le degré de gonflement peut aussi indiquer si le degré voulu de salification est réalisé, car celui-ci influe directement sur l'aptitude 10 du produit composite à absorber de l'eau. Par conséquent, on calibre l'épaisseur du produit après neutralisation en fonction de la concentration de la base dans la solution alcaline aqueuse utilisée pour la neutralisation et en fonction du temps de séjour du produit dans cette solution pour une concentration 15 donnée de base. On peut y parvenir en observant (avec le produit composite sec comme référence) la variation d'épaisseur du produit composite à diverses concentrations de base et à divers temps de séjour dans la solution alcaline aqueuse. On peut alors déterminer le pH et la teneur en humidité du produit composite après neutralisation, comme indiqué plus haut, pour 20 chaque système de paramètres, concentration de base et temps de séjour. Ainsi, après un calibrage d'épaisseur approprié, on règle la vitesse de mouvement du produit composite à travers la solution alcaline aqueuse contenant la base à une concentration 25 donnée, en réponse à des signaux venant d'un capteur qui mesure l'épaisseur du produit composite à sa sortie de la zone de neutralisation.

30 Dans le calibrage de l'épaisseur du produit composite, le pH de celui-ci après neutralisation complète ne doit pas, dans la pratique, être supérieur à 9 environ, ni inférieur à 7 environ.

35 Le temps de séjour dans la solution alcaline, la vitesse de mouvement à travers celle-ci, la longueur de la zone de contact et la concentration de la base dans celle-ci varient selon l'épaisseur initiale du produit composite, le type de base utilisée et la masse volumique du produit à neutraliser.

Le réglage de ces variables est clair pour l'homme de l'art, qui peut s'appuyer sur la présente description et les exemples qui la complètent.

5 Les moyens permettant de déterminer l'épaisseur du produit composite neutralisé sont bien connus et comprennent des instruments tels que le calibre Bêta. La vitesse de mouvement du produit composite à travers la zone de neutralisation peut être réglée manuellement ou automatiquement, en réponse à un signal de réaction venant des moyens de détection.

10 De préférence, le produit composite est supporté par une bande d'étoffe poreuse de polyester ou de "Nylon" à son passage à travers la pulvérisation ou le bain de neutralisation, de manière à réduire la possibilité d'un glissement, d'une déchirure et d'une rupture du produit composite, qui peuvent
15 se produire pendant l'étape de neutralisation.

Une fois l'étape de neutralisation achevée, on fait passer le produit composite à travers une zone de séchage conformément aux procédés classiques de fabrication du papier, pour ramener sa teneur en humidité à environ 25 % au maximum,
20 de préférence à environ 20 % au maximum, et plus avantageusement encore à environ 15 % au maximum, par rapport au poids du produit composite y compris l'eau. Les températures de séchage préférentielles peuvent varier d'environ 25 à 150°C, et plus avantageusement encore de 80 à 110°C environ.

25 Etant donné que la quantité d'eau absorbée pendant la neutralisation est réglée, un avantage de l'invention est que la quantité d'eau éliminée dans l'étape de séchage final est inférieure à la quantité d'eau utilisée dans la neutralisation directe du polymère seul et qu'elle est du même ordre, ou seulement légèrement plus grande, que la quantité éliminée dans les
30 opérations classiques de fabrication du papier pendant l'étape classique de séchage.

Bien que la description ci-dessus porte sur la préparation d'un produit composite simple, il est entendu que l'on
35 peut modifier le procédé décrit pour obtenir des objets façonnés de plus grande épaisseur. Par exemple, on peut former plusieurs feuilles composites neutralisées et les superposer.

On les stratifie alors entre des rouleaux presseurs pour obtenir une épaisseur multiple ou légèrement inférieure à cause d'un léger étalement sous la pression de stratification.

- 5 Il est entendu aussi que l'étape de neutralisation du présent procédé peut être conduite en continu et en ligne, ou sous une forme discontinue et hors ligne, dans laquelle on recueille sur un rouleau le produit composite partiellement séché et on le neutralise par la suite.
- 10 Les produits composites, particulièrement les feuilles composites formées dans le procédé selon l'invention, peuvent servir, de plusieurs manières, à fabriquer des tampons, des feuilles, et d'autres formes façonnées très absorbantes. Par suite, ils conviennent particulièrement à la fabrication de
- 15 couches, de chiffons ménagers et industriels, de serviettes hygiéniques, de tampons, d'éponges chirurgicales, etc... Relativement à d'autres produits absorbants utilisant d'autres polymères en particules pouvant gonfler dans l'eau, un avantage des feuilles composites est qu'après absorption d'eau, le produit
- 20 garde encore sa forme en particules, bien que légèrement gonflée. Les polymères super-absorbants connus deviennent des gels amorphes mous et visqueux à des taux de gonflement élevés. En conséquence, les constituants polymères de la feuille composite ici décrite ne causent pas d'obstruction et absorbent donc
- 25 rapidement de grandes quantités d'un liquide aqueux, étant donné que le liquide pénètre rapidement dans une masse de particules. Un autre point particulièrement important est l'aptitude de la feuille composite à servir dans la fabrication d'étoffes non tissées et de feuilles, comportant des opérations
- 30 de cardage à sec. Par exemple, dans la fabrication d'étoffes non tissées contenant des fibres cellulosiques, la cellulose est reçue sous la forme d'un rouleau de pâte humide. On broie ce rouleau sec dans un appareil de fragmentation à sec pour séparer les fibres de cellulose et former une masse volumineuse
- 35 semblable à du coton. On amène alors ces fibres, en même temps que d'autres constituants fibreux tels que du coton, de la rayonne, des chiffons et des matières synthétiques, à une machine à carder, à mélanger et à former des feuilles, par exemple un

"Curolator", et on forme le produit non tissé composite. A l'échelle du laboratoire, un mélangeur Waring permet de transformer en quelques minutes le rouleau de pâte humide en une masse défibrée. Le produit composite de polymère super-absorbant et de cellulose formé selon l'invention peut être traité de façon similaire. Il suffit de 3 à 5 minutes dans un mélangeur Waring pour le transformer en une masse semblable à du coton. L'examen microscopique montre que le polymère adhère encore à la fibre cellulosique. On peut alors introduire les fibres dans un "Curolator" en même temps que d'autres fibres et on fabrique un produit composite sans perte de polymère.

L'invention est en outre illustrée par les exemples ci-après, qui ne la limitent aucunement. Toutes les parties et pourcentages s'entendent en poids sauf indication contraire.

EXEMPLE 1

Partie A

Préparation du constituant polymère de la composition de fabrication de papier

On prépare par la technique de polymérisation en suspension un copolymère d'acrylate de méthyle (MA) et d'acide méthacrylique (MAA) réticulé par le diméthacrylate d'éthylène glycol (EDMA), le rapport en poids MA/MAA/EDMA étant de 65/35/0,1.

Plus précisément, on introduit dans le réacteur de polymérisation 2.000 g d'eau désionisée et 3 g de "Cellosize QP-4000" (produit d'Union Carbide qui est une poudre d'hydroxyéthylcellulose ayant une viscosité à 2 % de 4 à 6 Pa.s) en tant qu'agent de suspension. On chauffe le contenu du réacteur à 65°C jusqu'à ce que l'hydroxyéthylcellulose se dissolve, puis on refroidit à 35°C.

On ajoute alors dans le réacteur, avec agitation un mélange contenant 325 g d'acrylate de méthyle, 175 g d'acide méthacrylique glacial, 0,5 g de diméthacrylate d'éthylène glycol comme agent de réticulation et 0,5 g d'azo-bis-isobutyronitrile comme catalyseur. On désaère le contenu du réacteur en le purgeant à l'azote, que l'on fait passer au travers à un débit modéré (par exemple 100ml/min). On élève la température

à 70°C et on laisse polymériser le mélange pendant 3 heures. Pendant la dernière heure, on élève la température du réacteur à 80°C pour achever la réaction. Le temps de réaction total est de 3 heures. On agite continuellement le contenu du

5 réacteur pendant toute la réaction de polymérisation.

Une fois la réaction achevée, on refroidit la bouillie du réacteur à 25°C et on la filtre sur un filtre à dépression. La teneur en solides du gâteau de filtration est de 66 %.

10 On introduit une quantité suffisante de gâteau et d'eau dans un mélangeur Waring et on agite 3 à 5 minutes, pour obtenir une bouillie à 10 % de polymère finement divisé dans l'eau.

Partie B

15 Préparation de la composition de fabrication et de la feuille déposée à l'état humide.

On introduit dans un tritrateur usuel de la pâte d'~~de~~-cellulose "Rayfloc J" et la bouillie de polymère préparée selon la partie A, pour obtenir une bouillie dont la teneur en

20 solides est d'environ 2,0 %, les solides comprenant environ 65 % en poids de "Rayfloc J" et 35 % de polymère. On raffine la composition de fabrication dans une pile hollandaise jusqu'à un indice canadien normalisé de 150 à 180 ml et on met le polymère en suspension. On ajoute aussi dans la pile 1,0 %

25 d'alun par rapport au poids des fibres, pour épurer l'eau blanche en éliminant les fines particules de cellulose. On fait alors arriver la composition à une caisse d'arrivée, puis à une caisse de dilution où l'on dilue la composition avec de l'eau jusqu'à une teneur en solides de 0,38 à 0,40 % en poids. De

30 la caisse de dilution, on amène la composition à une caisse de tête. On règle la caisse de tête de manière à obtenir un papier de 150,7 g/m². On amène la composition de fabrication diluée au support perforé d'une machine Fourdrinier classique qui se déplace à 12,8 m/min. On fait passer la feuille déposée à

35 l'état humide à travers une section de presse contenant 2 rouleaux pinceurs, puis à travers deux fours de séchage reliés en série. On sèche la feuille composite jusqu'à une teneur en

humidité de 4,11 % en poids et on l'enroule sur un rouleau enrouleur. La feuille contient 32,9 % de polymère et 67,1 % de "Rayfloc J".

5 On neutralise alors la feuille obtenue, en une opération hors ligne, comme suit.

L'équipement utilisé comprend une section de revêtement ou d'imprégnation suivie d'un calibre Bêta servant à mesurer la variation d'épaisseur à l'état humide à mesure que la feuille absorbe de l'hydroxyde de sodium et, finalement,
10 un séchoir à tunnel à courroie en mouvement de 4,9 m conduisant à un rouleau enrouleur. La vitesse de mouvement du système est régie par la tension qui se produit au rouleau enrouleur. La courroie du séchoir et les rouleaux de la coucheuse sont entraînés séparément, de manière à se synchroniser avec
15 le rouleau enrouleur. La section de revêtement ou de saturation est formée de rouleaux en acier, en matière plastique et en caoutchouc de 76 mm de diamètre qui peuvent être disposés de diverses manières pour faciliter le mouvement de la feuille et conduire la feuille le long d'une auge de couchage contenant
20 une solution alcaline aqueuse, puis l'en faire sortir. Dans la section de revêtement, la feuille de papier est amenée à passer autour du rouleau en acier à travers un bain contenant de l'eau, 2,0 % en poids de NaOH et 0,41 % d'"Aérosol OT-75" (la formation de précipité trouble et la séparation d'alcool
25 2-éthylhexylique sont minimisées dans ces conditions), puis au-dessus et autour du rouleau en matière plastique qui est plongé dans le bain. On fait alors sortir la feuille du bain, au-dessus et autour du rouleau en caoutchouc. Après son passage sur le rouleau en caoutchouc de la section de couchage,
30 la feuille passe sans être soutenue sur environ 1,8 m, traversant d'abord les plaques d'un calibre "Tracer Lab Bêta" pour arriver ensuite à la courroie du séchoir et à l'enroulement final.

On étalonne alors le calibre Bêta en faisant varier
35 la vitesse de déplacement de la feuille à travers le bain. On détermine le degré de salification pour chaque opération,

ainsi que la retenue de solution à l'état humide, exprimée par le rapport entre le poids d'un échantillon de la feuille humide immédiatement après neutralisation et le poids sec du même échantillon. Le degré de salification et les taux de retenue associés 5 sont récapitulés au Tableau I. On réalise alors une série d'expériences d'immersion dans lesquelles on fait varier le temps de séjour dans le bain de solution alcaline entre 1 et 6 secondes et on fait sur les feuilles humides des lectures de retenue à l'état humide et des lectures correspondantes au calibre Bêta. 10 On utilise alors un graphique des lectures du calibre Bêta en fonction des taux de retenue à l'état humide, comme base pour régler le degré de neutralisation au cours de l'opération. Les résultats de l'étalonnage sont récapitulés au Tableau II.

D'après ces données, on détermine que les lectures de 15 254, 228 et 200 du calibre Bêta représentent des degrés de salification de 100 %, 110 % et 120 %.

Après étalonnage du calibre Bêta, on décide de faire une opération de neutralisation pour réaliser des taux de salification de 110 ± 10 %. On règle le temps de séjour dans le bain 20 entre 4 et 10 secondes. La longueur de la zone de contact est de 102 à 152 mm et la vitesse de mouvement varie de 0,9 à 1,8 m/min. Plus précisément, on règle initialement le calibre Bêta à zéro pour obtenir un taux de salification de 110 ± 10 %. On règle alors manuellement la vitesse de mouvement et la profondeur de 25 liquide dans l'auge (réglage de la zone de contact) pour tenter de maintenir la lecture du calibre Bêta aussi près de zéro que possible. On commence une série de papier en tirant le papier à 1,8 à 3 m/min, le rouleau plongeur étant levé hors du bain. On abaisse alors l'ensemble dans le bain et on réduit graduelle- 30 ment la vitesse de mouvement à environ 0,9 m/min en utilisant le calibre Bêta comme guide. Une fois que toutes les conditions sont réglées, on maintient les oscillations du calibre Bêta dans la gamme désirée d'environ ± 15 pour des séries de 3 à 6 m de papier à la fois. Toutefois, étant donné les problèmes mécaniques de synchronisation et le patinage de la feuille sur le 35 rouleau, il peut se produire des cas où la feuille est en retard dans le bain de traitement. Il en résulte un excès d'absorption

de liquide et, par conséquent, un déchirement de la feuille, obligeant à recommencer. On peut éliminer le patinage et le déchirement en supportant la feuille sur une bande sans fin d'étoffe poreuse pendant qu'elle traverse le bain de traitement. Cela permettrait aussi de préparer des feuilles plus minces.

On fait alors passer à deux reprises la feuille composite à travers un four de séchage maintenu à 121°C.

On détermine le degré de salification d'échantillons de la feuille au moyen d'un pH-mètre et on trouve qu'il est de 110 ± 10 %. On prend plusieurs échantillons de la feuille et, pour évaluer leur gonflement, on les place dans une solution de NaCl à 1 % jusqu'à ce que leur poids arrive à l'équilibre. On place alors chaque échantillon sous un poids de manière à appliquer une pression de 10,3 kPa, simulant la pression qui serait appliquée par un bébé portant une couche. On détermine alors la retenue à l'état humide pour plusieurs échantillons et on trouve que le poids moyen des échantillons humides représente 8,45 fois le poids sec. Le pH moyen des échantillons est d'environ 8,7.

On détermine aussi que l'eau évaporée après neutralisation représente 2,6 à 3,0 kg/kg de produit séché, ce qui se situe dans la gamme du papier classique. Il s'élimine un supplément de 1 à 2 kg/kg d'eau pendant l'étape primitive de fabrication de papier, ce qui fait que la quantité totale d'eau évaporée dans le processus est de 3,7 à 5 kg/kg de produit de papier.

TABLEAU I

Opération n°	Degré de salification %	Poids de l'échantillon de feuille humide / poids de l'échantillon de feuille sèche
1	80	3,14
2	90	3,40
3	100	3,67
4	110	3,93
5	120	4,20
6	130	4,47
7	140	4,73
8	150	5,00

TABLEAU II

Opéra- Séjour dans Poids sec Poids humide Rapport Degré de Lecture du
tion n° le bain, initial, après neutra- humidité/ absorpt- salifica- calibre Béta
secondes échantil- lon de 102 tion humide/ ion solu- tion tion
x 119 mm, g lon de 102 sec que/poids sec

1	0	Air	Sec	Feuille	Rapport	Degré de	Lecture du
2	1	3,51	12,06	3,43/1,0	2,43/1,0	0	699
3	2	3,57	12,52	3,51/1,0	2,51/1,0	90	254
4	4	3,59	15,54	4,22/1,0	3,22/1,0	94,1	267
5	6	3,61	16,59	4,70/1,0	3,70/1,0	120	238
						140	162

EXEMPLE 2

On neutralisé dans ce mode d'exécution plusieurs échantillons des feuilles composites non neutralisées utilisées dans l'exemple 1 en les plongeant individuellement dans l'une quelconque de ces solutions contenant respectivement 1,5 %, 2,0 % et 3,0 % de NaOH. On trouve qu'il faut une immersion de 7 secondes dans la solution alcaline aqueuse à 2 % pour réaliser un degré de salification de 120 %. Un papier absolument sec nécessite 8,5 secondes pour atteindre le même degré de salification. Quand on utilise la solution aqueuse de NaOH à 1,5 %, on trouve que la base nécessaire pour réaliser une salification de 120 % ne peut pas être absorbée en 20 secondes. Lorsqu'on utilise une solution aqueuse de NaOH à 3 %, le temps de séjour dans le bain permettant d'assurer une salification de 120 % est d'environ 2 à 3 secondes. Ce temps est trop court et trop difficile à régler avec précision. Un autre problème à cette concentration est le jaunissement du papier.

Cet exemple illustre l'effet obtenu lorsqu'on règle la concentration de base et l'effet d'un séchage complet au lieu d'un séchage partiel.

EXEMPLE 3

On plonge dans une solution aqueuse de NaOH à 2 % des feuilles de 127 x 203 mm de produit composite non neutralisé préparé selon l'exemple 1. On fait varier le temps de séjour de chaque feuille dans la solution comme l'indique le Tableau III. On sèche les échantillons à l'air, sauf celui de l'opération 6 que l'on sèche à une température de 80 à 90°C pendant 30 minutes. Le degré de salification réalisé pour chaque échantillon est déterminé par la quantité d'absorption de substance caustique et les résultats sont aussi récapitulés au Tableau III. Le degré de gonflement de chaque échantillon est déterminé selon l'exemple 1 sous une pression de 10,3 kPa. On détermine aussi le pH de plusieurs des échantillons. La contribution proportionnelle du constituant polymère de la feuille au degré total d'absorption par la feuille neutralisée, exprimée en multiple du poids sec de la feuille, est aussi indiquée au Tableau III. On notera que la contribution du polymère des opérations 3 et 5 est supérieure à ce que l'on

observe ordinairement pour le polymère seul, qui est de 18 à 20 fois. Cela semble dû à l'adsorption en surface et à des effets capillaires dans la feuille.

TABLEAU III

Opération n°	Temps de séjour, s	Degré de salifica- tion, %	Poids de retenue à l'état humide/ poids sec de l'échantillon	Contribution du polymère (1)	PH
1		79 %	5,6X	12,9X	ND
2	2	82 %	6,3:1	15,1X	ND
3	4	100 %	8,9:1	22,9X	ND
4	6	106 %	8,5:1	21,8X	7,3
5	8	114 %	ND	24,8X	ND
6	10	113 %	9,5:1	ND	8,0
7	15	136 %	8,7:1	22,4X	9,7
8	20	148 %	8,6:1	22,1X	9,1

ND = non déterminé

(1) La contribution du polymère exprime la fraction de l'absorption totale de la feuille qui est assurée par le constituant polymère, sur la base de la détermination d'après laquelle une feuille ne contenant pas de constituant polymère absorbe 2,0 fois son poids d'eau. La contribution du polymère est déterminée d'après l'équation :
 $(2,0) (0,67) + (0,329) (PC) = \text{poids de retenue à l'état humide/poids sec de l'échantillon}$
 PC étant la contribution du polymère ; celle-ci indique le coefficient par lequel le poids du constituant polymère est multiplié par l'absorption d'eau provenant de la solution de traitement.

On a décrit ci-dessus les principes de l'invention ainsi que des modes d'exécution préférentiels de celle-ci. Toutefois, l'invention ne doit pas être considérée comme limitée aux formes particulières décrites, car celles-ci
5 doivent être considérées comme illustrant simplement l'invention. L'homme de l'art peut apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un produit absorbant l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :
 - (1) former une suspension aqueuse comprenant une bouillie d'un constituant polymère et d'un constituant fibreux dans l'eau, le constituant polymère comprenant le produit de réaction de :
 - (a) 15 à 50 % environ en poids d'un acide carboxylique à insaturation oléfinique,
 - (b) 49,07 à 82 % environ en poids d'un acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle contient 1 à 6 atomes de carbone, et
 - (c) 0,03 à 3,0 % environ en poids d'un agent de réticulation, le produit de réaction contenant des groupes carboxyle qui, une fois convertis en la forme saline, communiquent au polymère l'aptitude à absorber de l'eau lorsqu'il est en contact avec celle-ci, le constituant fibreux comprenant au moins 50 % de matière cellulosique, le rapport de poids du constituant polymère au constituant fibreux étant réglé entre 90:10 et 5:95 environ,
 - (2) former un produit composite à partir de la suspension,
 - (3) sécher partiellement le produit composite pour ramener sa teneur en humidité entre environ 3 et 25 % de son poids,
 - (4) mettre en contact le produit composite partiellement séché avec une solution aqueuse d'une base en quantité suffisante pour que le degré de salification du constituant polymère du produit composite soit d'environ 100 à 120 %, de manière à neutraliser les groupes carboxyle qu'il porte et de façon suffisante pour éviter que le rapport de poids entre le produit composite neutralisé sec et l'eau absorbée par celui-ci dépasse 1:10 et,
 - (5) sécher le produit composite neutralisé pour ramener sa teneur en humidité à environ 25 % en poids au maximum.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que (1) le constituant polymère est le produit de la réaction de 20 à 40 % environ en poids d'au moins un acide carboxylique à insaturation oléfinique pouvant être l'acide méthacrylique ou acrylique, 59,02 à 78 % environ en poids d'au moins un acrylate d'alkyle qui peut être l'acrylate de méthyle, d'éthyle ou de n-

butyle, et 0,08 à 2 % environ en poids d'au moins un agent de réticulation choisi parmi les diacrylates ou diméthacrylates de glycol, les diacrylates de polyétherglycol, les diméthacrylates d'étherglycol, les esters allyliques d'acides carboxyliques insaturés polymérisables, les composés divinylaromatiques et trivinylaromatiques, les esters diallyliques et triallyliques de diacides et triacides et les acrylates et méthacrylates de polyol, et que (2) le constituant fibreux comprend au moins 50 % en poids de fibres cellulosiques, le reste étant facultativement formé d'au moins une autre fibre naturelle ou synthétique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on règle le rapport de poids du constituant polymère au constituant fibreux dans la suspension entre 65:35 et 15:85 environ.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit composite est formé d'au moins une feuille composite.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on règle le degré de salification entre 110 et 120 % environ et que l'on règle le rapport en poids du produit composite neutralisé sec à l'eau absorbée par celui-ci immédiatement après la neutralisation entre 1:0,5 et 1:5,0 environ.

6. Procédé de préparation d'une feuille composite ayant des propriétés d'absorption d'eau, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

(1) déposer sur un support perméable aux liquides une suspension constituant une bouillie d'un constituant polymère et d'un constituant fibreux dans l'eau, de manière à former une feuille déposée à l'état humide, le constituant polymère étant le produit de réaction de :

(a) 15 à 50 % environ en poids d'un acide carboxylique à insaturation oléfinique,

(b) 49,07 à 82 % environ en poids d'un acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle contient 1 à 6 atomes de carbone, et

(c) 0,03 à 3,0 % environ en poids d'un agent de réti-

- culation, le produit de réaction contenant des groupes carboxyle qui, une fois convertis en la forme saline, communiquent au polymère l'aptitude à absorber de l'eau lorsqu'il est en contact avec celle-ci, le constituant
- 5 fibreux comprenant au moins 50 % de fibres cellulosiques, le rapport en poids du constituant polymère au constituant fibreux étant réglé entre 90:10 et 5:95 environ,
- (2) faire passer la feuille déposée à l'état humide à travers une zone de séchage dans laquelle on ramène sa teneur en
- 10 humidité entre 3 et 25 % environ de son poids,
- (3) faire passer la feuille déposée à l'état humide à travers une zone de neutralisation où on la met en contact avec une solution alcaline aqueuse contenant une base en quantité
- 15 suffisante pour réaliser un degré de salification du constituant polymère d'environ 100 à 120 % et ainsi neutraliser les groupes carboxyle qu'il porte de façon que le constituant polymère gonfle et augmente d'épaisseur par absorption d'eau,
- (4) détecter l'épaisseur de la feuille déposée à l'état humide et neutralisée à sa sortie de la zone de neutralisa-
- 20 tion,
- (5) régler la vitesse de mouvement de la feuille déposée à l'état humide à travers la zone de neutralisation en réponse à l'épaisseur détectée de la feuille, de façon suffisante pour éviter que le rapport de poids en la feuille neutralisée
- 25 sèche à l'eau absorbée par celle-ci, après sa sortie de la zone de neutralisation, ne dépasse 1:10, et
- (6) faire passer la feuille neutralisée à travers une zone de séchage où l'on règle sa teneur en humidité de façon qu'elle ne dépasse pas 25 % environ en poids.
- 30 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que (1) le constituant polymère est le produit de la réaction de 20 à 40 % environ en poids d'au moins un acide carboxylique à insaturation oléfinique pouvant être l'acide méthacrylique ou acrylique, 59,02 à 78 % environ en poids
- 35 d'au moins un acrylate d'alkyle qui peut être l'acrylate de méthyle, d'éthyle ou de n-butyle, et 0,08 à 2 % environ en poids d'au moins un agent de réticulation choisi parmi les

diacrylates ou diméthacrylates de glycol, les diacrylates, les diacrylates de polyétherglycol, les diméthacrylates d'étherglycol, les esters allyliques d'acides carboxyliques insaturés polymérisables, les composés divinylaromatiques et trivinylaromatiques, les esters diallyliques et trialliliques de diacides et triacides et les acrylates et méthacrylates de polyol, et que (2) le constituant fibreux comprend au moins 50 % en poids de fibres cellulosiques, le reste étant facultativement formé d'au moins une autre fibre naturelle ou synthétique.

8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on règle le degré de salification entre 110 et 120 % environ et que l'on règle le rapport en poids du produit composite neutralisé sec à l'eau absorbée par celui-ci immédiatement après la neutralisation entre 1:0,5 et 1:5,0 environ.

9. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on règle le rapport de poids du constituant polymère au constituant fibreux dans la suspension entre 65:35 et 15:85 environ.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)